

EP 799,869 (Cl. C09D5/02), 8 Oct 1997, JP Appl. 96/106,259, 3 Apr 1996; 22 pp. (Eng). Aq. antifiction coating compns. contain 1 part hydrophilic resin and 0.7-3 parts lubricants contg. 1 part MoS<sub>2</sub> and 0.05-1.2 parts Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> or Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Optionally, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added to the lubricant in the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-antimony sulfide ratio 1:(0.5-5.0). A typical compn. contained epoxy resin 14, melamine resin 2.1, MoS<sub>2</sub> 25, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 8, water 49.7, ethanalamine 1, and bentonite 0.3 parts.

127: 294674a Aqueous inks and coatings containing modified carbon products. Belmont, James A. (Cabot Corp., USA) U.S. 5,672,198 (Cl. 106-20R; C09D11/02), 30 Sep 1997, US Appl. 356,653, 15 Dec 1994; 8 pp. Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 356,660, abandoned. (Eng). Aq. ink compns. are described which include a modified carbon product comprising a carbon having attached at least one org. group that is substituted with an ionic or an ionizable group. The modified carbon product is manufd. by reaction of diazonium salts having the appropriate groups with carbon and is useful as a pigment with improved dispersibility in aq. media. A typical pigment was manufd. by pelletizing a 400 g carbon black 400 with a suspension of 4-sulfobenzenediazonium hydroxide prepd. from Na sulfanilate 27.1, NaNO<sub>2</sub> 10.32, HCl 29, and water 235.5 g for 2 min and drying.

127: 294675b Manufacture of weather- and heat-resistant inorganic pigments. Maki, Toyotaro; Mihara, Shuzo; Suzuki, Shigeru (Ferro Enamels (Japan) Limited; Maki, Toyotaro; Mihara, Shuzo; Suzuki, Shigeru, Japan) PCT Int. Appl. WO 97 35,928 (Cl. C09C3/04), 2 Oct 1997, JP Appl. 97/28,200, 12 Feb 1997; 54 pp. (Japan). The title pigments are prepd. from the component element oxides or precursors by dry mixing with sufficient energy for mechanochem. reaction to form composite particles. Metatitanic acid 100, Co hydroxide 48.3, Ni carbonate 135.8, and ZnO 42.2 g were ball-milled for 2 h to obtain composite particles which gave a pigment of strong green tint when fired without sintering.

127: 294676c Alumina-titanium system pigments and their manufacture. Fukuda, Yuji; Ono, Akira (Y.K.K. Co., Ltd., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,255,891 [97,255,891] (Cl. C09C1/40), 30 Sep 1997, Appl. 96/64,454, 21 Mar 1996; 4 pp. (Japan). Title pigments are prepd. by coating platelet TiO<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stirring  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles of different diam. and aspect ratio with water, urea, and Ti sulfate, heating to 90°, water washing, and baking at 700° gave a pure white interference pigment, which was mixed in clear lacquer to form films with high gloss.

127: 294677d Partially hydrophobic precipitated silicas. Oel-muller, Rolf; Muller, Astrid; Meier, Karl; Lux, Heinz-Gunther; Ramb, Anja (Degussa A.-G., Germany) Eur. Pat. Appl. EP 798,348 (Cl. C09C1/30), 1 Oct 1997, DE Appl. 19,612,501, 29 Mar 1996; 25 pp. (Ger). The title products, useful as carriers for materials sensitive to hydrolysis (e.g., plant protective agents, chem. materials) and as antifoam agents, have MeOH wettability (MW) 10-49%, di-Bu phthalate absorption (DPA) >250 g/100 g, and av. particle size (D) 1-12  $\mu$ m. Use of pptd. SiO<sub>2</sub> fulfilling these requirements as a carrier for Malathion and in antifoam formulations is exemplified.

127: 294678e Silicene-coated powder and manufacture thereof. Fukui, Hiroshi; Kanamaru, Tetsuya; Oshima, Rika; Kawaura, Takeshi (Shiseido Co., Ltd., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,268,271 [97,268,271] (Cl. C09D183/00), 14 Oct 1997, Appl. 96/104,417, 30 Mar 1996; 8 pp. (Japan). Powder and Si compds. are mixed in water to form coatings. Thus, sericite 200, H<sub>2</sub>O 200, and KF 99 6 parts were mixed and dehydrated to give hydrophobic powder.

127: 294679f Carbon black with surface modified with oxides. Kurozumi, Tadatoshi; Hiromoto, Kazuhiko; Horio, Izumi (Showa Denko K. K., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,272,816 [97,272,816] (Cl. C09C1/56), 21 Oct 1997, Appl. 96/104,778, 3 Apr 1996; 6 pp. (Japan). The title carbon black, having good dispersion ability in rubber (e.g., natural rubber, EPDM), are prepd. by treating carbon black suspension (e.g., of Shoblack N 339) with colloidal metal oxides, oxyhydroxides, or hydroxides [e.g., FeOOH, CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>] and optionally further fixing S or S compds. (e.g., CuS).

127: 294680z Paint compositions having good rheology properties for pigments and gloss. Okayasu, Hisaaki; Sugiyama, Saeda; Tanaka, Sukeyuki (Ajinomoto Co., Inc., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,241,535 [97,241,535] (Cl. C09D5/02), 16 Sep 1997, Appl. 96/47,083, 5 Mar 1996; 7 pp. (Japan). Coating materials contain emulsion resins, amino acid derivs. as dispersing agents, pigments, thickeners, and water. Thus, 60 parts Tipaque CR 50 was mixed with a thickener 20, H<sub>2</sub>O 18.7, a defoamer 0.2, and Aquadew AN 100 (trimethylglycine) 1.1 parts, stirred (52.6 parts) with Vconcoat 3990 42.2, ethylene glycol 4.2, and Butyl Cellosolve 1 part, and coated on glass.

127: 294681a Aqueous coating compositions for can exteriors. Ohara, Shinichi; Koshizawa, Shuichi; Matsumoto, Hiroshi; Sato, Taiji (Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,249,846 [97,249,846] (Cl. C09D133/14), 22 Sep 1997, Appl. 96/62,743, 19 Mar 1996; 6 pp. (Japan). Title compns. contain 100 parts acrylic polymers prepd. from  $\alpha,\beta$ -unsatd. carboxylic acids 5-30, CH<sub>2</sub>CXCOOCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCOR (R = C<sub>7-17</sub> alkyl or alkenyl; X = H, Me) 10-50, and polymerizable monomers 20-85% and partially neutralized with volatile bases and 30-150 parts aminoplasts. A white compn.-coated tinsplate was printed with dry oil alkyd resin-based ink, wet-on-wet coated with an aq. soln. contg. benzoguanamine-formaldehyde copolymer and acrylic acid-N-butoxymethyl acrylamide-hydroxyethyl methacrylate-Me methacrylate-glycidyl methacrylate coconut oil fatty acid ester copolymer dimethylaminoethanol salt, and baked to form a panel showing good gloss and no color changes on the printed areas.

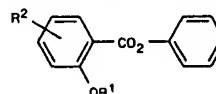
127: 294682b Aqueous dispersions of carboxylated polyolefins as heat-sealable coatings. Wirth, Thomas; Gyopar, Maria; Reichert, Anke; Telser, Thomas (BASF A.-G., Germany) Eur. Pat. Appl. EP 798,357 (Cl. C09J123/08), 1 Oct 1997, DE Appl. 19,611,669, 25 Mar 1996; 15 pp. (Ger). The title dispersions, giving good weld-seam strength in sealing (e.g., of packaging), contain polymers contg.  $\geq 20\%$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and  $\geq 5\%$  unsatd. acid, and radical polymers. A 34.1% aq. dispersion of 33.4 parts 20:60:20 acrylic acid-ethylene-2-ethylhexyl acrylate copolymer and 66.6% 50:50 Bu acrylate-styrene copolymer (glass temp. 13.6°) was coated (10-15  $\mu$ m solids) on 40- $\mu$ m Al foil, dried, and sealed to a 250- $\mu$ m polystyrene film at 230°/4 kg for 4 s, giving a seal strength of 17.0 N/10 mm.

127: 294683c Polyurethane aqueous coating materials and their application in multilayer lacquering. Lenhard, Werner; Gol, Franjo; Patzschke, Hans-Peter; Blaga, Aurel (Herberts G.m.b.H., Germany) Ger. Offen. DE 19,612,899 (Cl. C09D175/06), 2 Oct 1997, Appl. 19,612,899, 30 Mar 1996; 11 pp. (Ger). The coating compns. comprise (A) an aq. binder dispersion obtained by (1) reaction in a nonaq. medium of (a) a polyester modified with 2,2'-bisoxazoline having wt.-av. mol. wt. (M<sub>w</sub>) 350-10,000, OH no. 10-300 mg KOH/g, and acid no. 1-40 mg KOH/g with (b)  $\geq 1$  polyisocyanate having an anion-forming group in the mol. to form (c) a polyurethane having M<sub>w</sub> 500-25,000, OH no. 5-300 mg KOH/g, and acid no. 10-80 mg KOH/g, (2) neutralization of the anion-forming group, and (3) transfer of the polymer to an aq. medium and (B) 1-40% (based on A) melamine resin, triazine carbamate, and/or blocked polyisocyanate. They are useful as one component of a multilayer automotive lacquer formulation. Thus, an alkyd resin with M<sub>w</sub> 650, OH no. 254, and acid no. 10 was prepd. from trimethylolpropane 1225, dipropylene glycol 100, phthalic anhydride 750, and soybean oil fatty acids 1170 g and treated with 54 g 2,2'-p-phenylenebis(oxazoline) to give a polymer with M<sub>w</sub> 720, OH no. 238, and acid no. 1.2, which was polymd. with 45 g isophorone diisocyanate to give a polyol prepolymer with M<sub>w</sub> 1000, OH no. 225, and acid no. 1.0. The polyol prepolymer was polymd. with a polyisocyanate prepolymer from 850 g isophorone diisocyanate and 240 g dimethylolpropionic acid to give a polyurethane, which was partially neutralized with Et<sub>3</sub>N and dispersed in water to 35% solids with av. particle size 185 nm. The binder was compounded with a bentonite paste thickener, a melamine resin, and an aluminum pigment, sprayed on a steel plate, covered with a transparent topcoat, and baked 20 min at 150°.

127: 294684d Washing process in an electrodeposition coating system. Uenoyama, Masahiro (Nippon Paint Plant Engineering Co., Ltd., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,268,397 [97,268,397] (Cl. C25D13/00), 14 Oct 1997, Appl. 96/104,673, 1 Apr 1996; 5 pp. (Japan). Metal moldings having bag structures are washed with good recovery of electrodeposition liqs. in a washing process consisting of an immersing water washing app. equipped with an ultra-vibration stirrer to wash the bag structures and a circulating water washing app. equipped with a front spray, a rear spray, and a storage for the liq. after the treatment. The coated substrates are swung into the circulating water washing app. to remove the treating liq. by the swinging motion. The electrodeposition liq. is filtered and used as the spray water in the rear spray, the water from the storage is used in the front spray, and a part of the water from the storage is added to the immersing water washing app. An automobile body having 95% surface and 5% bag structures was washed with a small carry-out of the electrodeposition liq.

127: 294685e Acrylic polymer-based bright coating compositions and their application. Shimooka, Shizuo; Tsuji, Hideoki (Kanebo NSC K. K., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,272,842 [97,272,842] (Cl. C09D201/00), 21 Oct 1997, Appl. 96/84,982, 8 Apr 1996; 10 pp. (Japan). The compns., having good curability in high moisture environment, comprise acrylic polymers, polymn. initiators and white powders with good water curability. Thus, mixing 20 parts 80:20 MMA-Bu acrylate copolymer and 1 part paraffin wax in a mixt. of MMA 55.5, 2-ethylhexyl acrylate 15, dioctyl phthalate 6, ethylene glycol dimethacrylate 2, N-di(2-hydroxypropyl)-p-toluidine 0.5 and hydroquinone 0.01 part gave a polymer compn., 100 parts of which was mixed with 100 parts of slag and 5 parts of MgCO<sub>3</sub>-treated BPO to give a coating compn. having whiteness (L value) 52.0.

127: 294686f Photoinitiators comprising phenyl salicylates and yellowing-resistant photocurable resin compositions. Mukai, Yasuura; Jinno, Takuhiko (Koei Chemical Co., Ltd., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,241,182 [97,241,182] (Cl. C07B61/00), 16 Sep 1997, Appl. 96/71,478, 1 Mar 1996; 7 pp. (Japan). The photoinitiators I




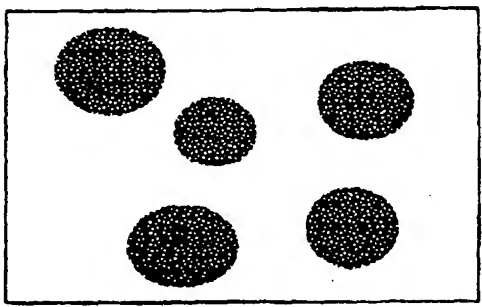
(R<sup>1</sup> = acryloyl, Ac, Bz, PhSO<sub>2</sub>; R<sup>2</sup> = alkyl, alkoxy) also serve as UV absorbers. Thus, a soln. contg. Ph 2-acryloyloxybenzoate, UA-306H (urethane acrylate oligomer), EB-1830 (polyester acrylate oligomer), and A-400 (polyethylene glycol diacrylate) was applied on a polycarbonate sheet and irradiated by UV to form a coating with pencil hardness HB, and yellow index 5.2 when tested in a weatherometer.

127: 294687g Alkali-developable resin compositions, their cured films, and color filters. Fujishiro, Koichi; Kawasato, Hironobu; Watabe, Kazuhiro; Teramoto, Takeo (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.; Nippon Steel Corp., Japan) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,241,339 [97,241,339] (Cl. C08F299/02), 16 Sep 1997, Appl. 96/56,397, 13 Mar 1996; 10 pp. (Japan). The title compns., useful as coatings for optical



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C09C 3/04, 1/36		A1	(11) 国際公開番号 WO97/35928
			(43) 国際公開日 1997年10月2日(02.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01001		(74) 代理人 弁理士 小堀 益, 外(KOHORI, Susumu et al.) 〒812 福岡県福岡市博多区博多駅前1丁目1-1 博多新三井ビル401号 Fukuoka, (JP)	
(22) 国際出願日 1997年3月25日(25.03.97)			
(30) 優先権データ 特願平8/70638 1996年3月26日(26.03.96) JP 特願平9/28185 1997年2月12日(12.02.97) JP 特願平9/28186 1997年2月12日(12.02.97) JP 特願平9/28200 1997年2月12日(12.02.97) JP		(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本フェロー株式会社 (FERRO ENAMELS(JAPAN) LIMITED)[JP/JP] 〒531 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番27号 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 真木豊太郎(MAKI, Toyotaro)[JP/JP] 三原宗三(MIHARA, Shuzo)[JP/JP] 鈴木 滋(SUZUKI, Shigeru)[JP/JP] 〒531 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番27号 日本フェロー株式会社内 Osaka, (JP)			
(54)Title: METHOD OF MANUFACTURING INORGANIC PIGMENT			
(54)発明の名称 無機顔料の製造方法			
<p style="text-align: center;">  <math>\text{TiO}_2\text{-CoO-NiO-ZnO}</math>              a 複合粒子 a ... composite grain           </p> <div style="text-align: center;">  </div>			
(57) Abstract			
<p>An inorganic pigment, which is composed of a composite oxide of various elements, is excellent in weatherability and heat resistance, widely used for coloring agents for ceramic industry, paint, coloring agents for synthetic resins, and the like, and has various hues, is subjected to baking at a low temperature in a short time, which do not cause excessive sintering of a baked product, to provide a homogeneous, fully colored composite oxide pigment, thus achieving simplification of grinding process. In a method of manufacturing an inorganic pigment comprising mixing oxides of elements, which constitute a specified inorganic pigment, or compounds, which are turned to oxides on heating, at a predetermined ratio, and baking such mixed material, subjecting the mixed material to dry treatment in a grinder in place of the above-stated mixing process to give the mixed material an energy, which is sufficient to cause mechanochemical reaction, to bond particles of the mixed material to one another, thus providing composite particles which coexist at a ratio of the mixed material.</p>			

(57) 要約

本発明は各種元素の複合酸化物からなり、耐候性、耐熱性に優れ、窯業用の着色剤、塗料や合成樹脂の着色剤等に幅広く使われている各種の色あいを有する無機顔料を、焼成物の過剰な焼結を起こさない低温・短時間の焼成で均質でかつ充分に発色した複合酸化物顔料が得られ、粉碎工程の簡略化を達成する。特定の無機顔料を構成する元素の酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物を、所定の割合で混合し、その配合原料を焼成する無機顔料の製造方法において、前記の混合工程に代えて、配合原料を粉碎機で乾式処理することにより、メカノケミカル反応を起こすに十分なエネルギーをその配合原料に与えて原料粒子を接合せしめて、配合原料の比率割合で共存した複合粒子とする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャード
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	TI	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイアランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
		LK	スリランカ				

## 明 細 書

## 無機顔料の製造方法

## 技術分野

本発明は各種元素の複合酸化物からなり、耐候性、耐熱性に優れ、窯業用の着色剤、塗料や合成樹脂の着色剤等に幅広く使われている各種の色あいを有する無機顔料の製造方法に関する。

## 背景技術

従来より、複合酸化物からなる無機顔料の製造方法に関して多くの手法が採用され、又、提案もされている。

一般的な製造方法としては、特定の無機顔料を構成する元素を含む酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物を、所定の割合で混合し、焼成することによって複合酸化物とし、それを微細化する工程を経たものがある。

しかし、この製造方法では、焼成時の固相反応が原料粒子の接点から開始する反応であるため、目的の固相反応が不均一で、かつ、不完全になりやすく、得られた顔料の色合い色調にはばらつきが存在する。そのため、均質で十分に発色した顔料を得るためには、焼成温度を必要以上に高くし、焼成時間を充分長くする必要がある。そのため、エネルギーコストが高くなるばかりでなく、時間とともに焼結による焼成体の粗大化が進み、微細化する工程では多大な機械的エネルギーを要するという問題がある。

又、配合原料を、長時間湿式混合粉碎することによって超微細化し、かつ混合状態をより均質なものと改善した後焼成する手法がある。この手法により、多少焼成時間の短縮は可能となるが、湿式混合粉碎中の粉碎タンクや粉碎媒体の摩耗から生じる不純物の混入は避けることができず、これが得られる顔料の品質に悪影響をもたらす。

- 2 -

さらに、焼成温度の低温化を目的として、フッ化物や塩化物などの融剤を併用する手法もあるが、焼ムラがひどく、焼結による粒成長も著しい。

又、さらには、共沈法を利用する手法もある。例えば、特開平3-8728号公報に開示されているが、この場合、共沈法を利用した手法を採用することによって、より均質な顔料を得ることはできるが、製造工程が複雑になり、そのことが製造コスト高騰の原因の一つとなっている。

本発明の目的は、均質でかつ十分に発色した複合酸化物からなる無機顔料を簡単な工程で得ることにある。

本発明の他の目的は、焼成物の過剰な焼結を起こさない低温・短時間の焼成で均質でかつ十分に発色した複合酸化物顔料が得られ、粉碎工程の簡略化を達成することにある。

さらに、本発明の他の目的は、チタン、コバルト、ニッケル及び亜鉛の各元素の酸化物からなる均質でかつ十分に発色した緑色無機顔料を低温・短時間の焼成で得る製造方法を確立することにある。

さらに、本発明の他の目的は、コバルト、クロム及びニッケルの酸化物のうちの一種、もしくは二種以上と、アンチモン、タングステン及びニオブの酸化物のうちの一種、もしくは二種以上とが酸化チタンに固溶したルチル型構造からなる均質でかつ十分に発色した黄色無機顔料を低温・短時間の焼成で得る製造方法を確立することにある。

さらに、本発明の他の目的は、均質でかつ十分に発色し、且つ、透明性に優れたコバルトブルー系顔料を低温・短時間の焼成で得る製造方法を確立することにある。

#### 発明の開示

本発明は、特定の無機顔料を構成する元素の酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物を、所定の割合で混合し、その配合原料を焼成する無機顔料の製造方法において、前記の混合工程に代えて、配合原料を粉碎機で乾式処理することにより、メカノケミカル反応を起こすに十分なエネルギーをその

配合原料に与えて原料粒子を接合せしめて、配合原料の比率割合で共存した複合粒子とすることを特徴とする。

このメカノケミカル反応によって原料粒子が強固に接合し、同時に原料粒子表面から非晶質化(無定形化)が進む。又、この工程は、複合化現象と同時に粉碎も起こるため、複合粒子の径の増大を防ぐ効果も奏する。

上記複合化処理によって得られた粒子は、粒子同士が強固に接合した特定の無機顔料を構成するそれぞれの元素が配合原料の比率割合で共存する複合粒子であり、かつ、結晶質に比べて反応性に富んだ非晶質への変化が進んだ複合粒子である。つまり、上記処理をすることによって、固相反応速度の重要因子である粒子同士の接点、すなわち、反応点が著しく増加する上、複合粒子の非晶質化がさらなる反応促進に寄与しているため、従来の製造方法のような高温、長時間の焼成を必要としない。従って、焼結が進まない焼成条件で、均質かつ充分発色した無機顔料を得ることが可能となる。

このメカノケミカル反応による効果及び現象は、X線回折結果での非晶質化の進行、TG-DTA/DSCなどの熱分析での発熱、吸熱ピークの消滅や移動、さらには、複合化による比表面積の減少傾向への移行等で確認できる。

このメカノケミカル反応自体は公知であり、粉体の表面改質、高温超伝導物質の生成等に適用できることが知られているが、チタン、コバルト、ニッケル及び亜鉛の各元素の酸化物からなるスピネル構造の複合酸化物からなる緑色無機顔料をはじめとした無機顔料の製造方法に応用した例はなく、得られた無機顔料が如何なる特性を有するものであるかも全く知られていない。

本発明のための出発原料としては、特定の無機顔料を構成する元素を含む酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物であれば使用可能であるが、特に、緑色無機顔料に適用する出発原料の中、コバルト源として水酸化コバルト、ニッケル源として炭酸ニッケルを組み合わせる配合したものがより低いエネルギー付加で容易に非晶質化が進むことから都合が良い。

又、ルチル型黄色無機顔料に適用する出発原料の中、コバルト源には水酸化コバルト、クロム源には水酸化クロム、ニッケル源には炭酸ニッケルを組み合

わせて配合したものがより低いエネルギー付加で容易に非晶質化が進むことから都合が良い。

さらに、コバルトブルー系顔料の製造に際しては、出発原料としてコバルト源に水酸化コバルト又は炭酸コバルト、アルミニウム源に水酸化アルミニウム又は $\gamma$ -アルミナを用いることにより優れた透明性を有する顔料を得るのに都合がよい。

出発原料粉体を複合化処理するために使用する粉碎機については、特に制限されない。例えば、転動ボールミル、振動ミル、石臼型ミル、インパクトミル、ロール転動ミル、ディスクミル、ピンミル、媒体攪拌ミル(アトライター)、遊星ボールミルなどが挙げられる。ただ、振動ミル、媒体攪拌ミル、遊星ボールミルなどの摩砕による粉碎機構を含むものがメカノケミカル反応を誘発させやすい点から望ましい。又、粉碎媒体を使用する粉碎機の場合、粉碎媒体は、ロッド、シリンダー、ボールのいずれも使用可能であるが、望ましくは、摩砕効果が高まるような条件下で複合化処理を行う。例えば、振動ミルや遊星ボールミルの場合、微粉碎に適するボール径の1.1から2.0倍のものを使用、もしくは、ボール量を1から2割増しの状態で使用することによって、摩砕効果を高めることが容易にできる。

又、複合化処理を行なう際は、粉碎媒体への付着防止のために少量の液体助剤を添加するのは有効であり、例えば、一般に乾式粉碎助剤として広く使われているエタノール、プロパノールなどがよい。添加量については、配合原料の総量に対し0.05重量%から5.0重量%の範囲での添加が望ましい。

さらに、複合化処理を行なう際、粒子間の接合をより低いエネルギーで起こすための助剤としては、原料である無機物表面に吸着し、かつ、バインダーの役目を担うのに十分な粘度をもつ有機物が特に有効である。例えば、無機物表面への吸着性から1分子中に水酸基もしくはカルボキシル基を複数有する有機物、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコール系アミン類、もしくは、1分子中にカルボキシル基を複数有するジカ

- 5 -

ルボン酸類、あるいはポリカルボン酸類などが挙げられる。もし、その有機物が常温で固体あるいはあまりに高粘度の場合は、水もしくはその他の溶剤で粘度を10センチポイズから500センチポイズの溶液として用いる。これは、原料粒子全体に均一分散させるの適した範囲の粘度である。添加量については、配合原料の総量に対し0.05重量%から5.0重量%の範囲、望ましくは0.5重量%から2.0重量%の範囲が良い。仮に添加量を5.0重量%以上にすると、大多数の原料が複合化処理の初期段階で粉碎タンク内壁や粉碎媒体に未処理のまま付着し、その付着物がその後の処理作用を阻害してしまい、又、0.05重量%以下では添加の効果がほとんど認められなくなるからである。これらの助剤を使用すると処理効率が向上し、場合によっては、長時間の複合化処理が必要な低エネルギー型の粉碎機でも実用化に十分な時間内での処理が可能となる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた粒子粉体及び比較例1の湿式粉碎処理によって得られた混合物のX線回折プロファイルを示す。

第2図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた粒子表面の図面に代わる電子顕微鏡写真を示す。

第3図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた粒子のチタン元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第4図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた粒子のコバルト元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第5図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた粒子のニッケル元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第6図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた粒子の亜鉛元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第7図は、本発明の実施例1の複合化処理によって得られた複合粒子粉体の形態を、EDX面分析結果に基づき模式化して記した図を示す。



第8図は、比較例1の湿式粉碎処理によって得られた混合物の形態を、EDX面分析結果に基づき模式化して記した図を示す。

第9図は、本発明の実施例3の複合化処理によって得られた粒子粉体及び比較例2の混合処理によって得られた混合物のX線回折プロファイルを示す。

第10図は、本発明の実施例3の複合化処理によって得られた粒子表面の図面に代わる電子顕微鏡写真を示す。

第11図は、本発明の実施例3の複合化処理によって得られた粒子のチタン元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第12図は、本発明の実施例3の複合化処理によって得られた粒子のコバルト元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第13図は、本発明の実施例3の複合化処理によって得られた粒子のアンチモン元素の分布を表わすX線像(EDX面分析)を示す。

第14図は、本発明の実施例3の複合化処理によって得られた複合粒子粉体の形態を、EDX面分析結果に基づき模式化して記した図を示す。

第15図は、比較例2の混合処理によって得られた混合物の形態を、EDX面分析結果に基づき模式化して記した図を示す。

第16図は、本発明の実施例6における複合化処理前の粒子粉体の形態を、EDX面分析結果に基づき模式化して記した図を示す。

第17図は、本発明の実施例6の複合化処理によって得られた複合粒子粉体の形態を、EDX面分析結果に基づいて模式化して記した図を示す。

第18図は、本発明の実施例6における複合化処理前の粒子粉体のX線回折プロファイルを示す。

第19図は、本発明の実施例6の複合化処理によって得られた粒子粉体のX線回折プロファイルを示す。

第20図は、本発明の実施例6によって得られたコバルトブルー系顔料のX線回折プロファイルを示す。

第21図は、比較例4の湿式混合粉碎処理によって得られた混合物の形態を、EDX面分析結果に基づき模式化して記した図を示す。

- 7 -

第22図は、比較例4によって得られたコバルトブルー系顔料のX線回折プロフィールを示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下の実施例1から実施例2は本発明を緑色無機顔料の製造に適用した例を示す。

##### 実施例1

メタチタン酸100gに対して水酸化コバルト48.9g、炭酸ニッケル135.8g、酸化亜鉛42.2gとなる様に調合し、振動ボールミル(MB-1型/中央化工機(株)社製)を使用して、乾式で2時間、複合化処理を行った。この際、容器はナイロン製ポット(3.0ℓ)、粉碎媒体は、25mmφのアルミナボール5.0kgを用い、配合原料の投入量は100gとした。

第1図は、X線回折装置(RADⅢ/理学電機(株)社製)を用いて、上記処理によって得られた粒子粉体のX線回折プロファイルである。これから、配合原料の著しく非晶質化が進行した粒子粉体であることが認められた。

第2図はその電子顕微鏡写真(S-2300形走査電子顕微鏡/(株)日立製作所社製)であり、複数の原料粒子が強固に接合し、数十倍に成長した2次粒子を形成しているのが観察された。

又、第3図から第6図は、EDX面分析(エネルギー分散形X線マイクロアナライザー EMAX-3700/(株)堀場製作所社製)により得られたチタン、コバルト、ニッケル及び亜鉛の各金属元素の分布状態を表わすX線像である。これらから、その2次粒子は、チタン、コバルト、ニッケル及び亜鉛の各元素すべてが共存する複合粒子であることがわかった。

従って、本発明の複合化処理を配合原料に施すことにより、非晶質化の進行した粒子同士が強固に接合し、かつ配合原料に含まれる全ての金属元素を含む複合粒子が得られた。第7図にその複合粒子粉体の形態を模式的に記した図を示す。

- 8 -

次いで、この複合粒子粉体をローラーハース炉にて、大気中、800°Cから1100°Cで1時間焼成し、得られた焼成物を1 $\mu$ m以下に解砕し、展色し、測色した。展色、測色の手順は以下の通りである。

#### 測色方法

マヨネーズ瓶(70cc)に以下の重量比で混和し、ペイントシェイカー(5400型ペイントコンディショナー/レッドデヴィル社製)で20分間分散させる。

試料(1 $\mu$ m以下)	4g
ガラスビーズ(ユニビーズUB-2527L/ユニオン社製)	45g
アクリル樹脂(ニッペアクリル オートクリアスーパー)	40g
シンナー	2g

そしてアート紙にアプリケーター(150 $\mu$ m)にて展色し、分光光度計(カラコムシステム/大日精化工業(株)社製)で測色し、修正マンセル表色系(HVC)で比較、評価した。

#### 修正マンセル表色系

色調の表示方法として現在用いられている色相環は、10色相(R、YR、Y、GY、G…)のそれぞれを4分割した40種で表わされ、例えば、緑色系でいえば、黄味の強い緑色から黄味の少ない緑色にかけて、H(色相)の値が、7.5GY、10GY、2.5G、5Gと表示され、例えば緑色無機顔料で言えば2.0Gから2.7Gの範囲のものが広く使われており、H(色相)が2.0Gの顔料は黄味がかった緑色顔料であり、逆に、H(色相)が2.7Gの顔料は緑味の強い緑色顔料である。

又、一般にV(明度)は1から10の値をとり、10に近づく程白さが増し、C(彩度)は0から16の値をとり、大きい程鮮やかさが増す傾向にある。

表1にそれぞれの焼成温度、時間、それに修正マンセル表色系によるH(色相)などの測定結果を示す。

表1

	焼成温度 (°C)	焼成時間 (時間)	焼きムラの 有無	焼上がり色調 (目視)	修正マンセル表色系による値		
					H(色相)	V(明度)	C(彩度)
実施例1	800	1	無	充分な発色に至らず	-	-	-
	850	1	無	鮮やかな緑の発色	2.41G	4.75	7.72
	1050	1	無		2.65G	4.87	8.08
	1100	1	無		2.27G	4.71	7.92
比較例1	900	4	有	充分な発色に至らず	-	-	-
	1000	4	有	〃	-	-	-
	1050	1	有	くすんだ黄緑の発色	1.05G	4.79	5.78
	1050	4	若干有	黄色がかかった緑の発色	1.98G	4.72	7.68
	1100	1	有	〃	1.34G	4.74	6.66
	1100	4	無	鮮やかな緑の発色	2.24G	4.68	8.18

800°Cで1時間の焼成では充分発色した顔料を得ることはできなかったが、850°Cから1050°Cで1時間の焼成、つまり、焼結が進まない焼成条件において、非常に均質、かつ、H(色相)が2.41Gから2.65Gの強い緑味をもった顔料が得られた。又、1100°Cで1時間焼成した場合も、鮮やかな緑の発色は得られたが、焼成温度が高いために焼結が進み、展色する際の解砕にはかなりの時間を要した。

#### 比較例1

比較例として、実施例1と同組成の配合原料を、転動ボールミル(ポットミル)にて湿式混合粉碎を行い、これを焼成したものを探った。

その際の湿式混合粉碎は以下の条件で実施した。容器としてはナイロン製ポット(2.0ℓ)、粉碎媒体は、5mmφのアルミナボール3.0kgを用い、そして配合原料を200g、水を0.8ℓ投入し、湿式にて6時間連続運転し、得られたスラリー状のものを100°Cで48時間乾燥した。

乾燥して得られた混合物は第1図のX線回折プロファイルに示す通り、実施例1で得られた複合粒子粉体のように非晶質化は進行していなかった。

又、その粒子表面を電子顕微鏡で観察したところ、実施例1において見られたような2次粒子の形成は認められなかった。

さらに、第8図はEDX面分析結果を模式的に記した図であるが、このように非常に細かい1次粒子の混合物であり、実施例1記載の処理により得られた複合粒子は得られなかった。

次いで、この混合物をローラーハース炉にて、大気中、900から1100°Cで、1時間または4時間焼成し、得られた焼成物を上記実施例1と同様の手法で測色した。

表1にそれぞれの焼成温度、時間、それに修正マンセル表色系によるH(色相)などの測定結果を示す。

いずれの焼成温度においても、焼成時間が1時間では、焼成物にムラが目立ち、黄味がかかった緑のものであった。均質で、かつ、充分に発色した焼成物を得るには、1050°Cで4時間、もしくはそれ以上の焼成条件が必要である。又、4

時間焼成したものは、焼結による粒成長が著しく、試料の解砕にはかなりの時間を要した。

#### 実施例2

エタノール、プロピレングリコール、ポリカルボン酸(ディスパロン2150/楠本化成(株)社製)、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンもしくはモノエタノールアミンのいずれかをそのまま、又は、エタノールで希釈して、所定の粘度に調整し、それらを助剤(A)から(H)とした。次いで、実施例1と同配合原料を100g投入する際、これらの助剤(A)から(H)を同時に添加し、実施例1に記載の複合化処理を行った。ただし、処理時間は0.5時間から2時間とし、その際の助剤添加量を、助剤(A)から(H)は投入総量の1重量%とし、助剤(H)を10重量%添加したものを助剤(H')とした。

次いで、上記処理によって得られた各複合粒子粉体をローラーハース炉にて、大気中、850°Cで1時間焼成し、各焼成物の発色の程度を助剤無添加の実施例1を標準として比較、評価した。

表2には、添加した助剤(A)から(H')の成分、その粘度(20°C/センチポイズ)及び上記焼成条件での焼成物の発色の程度を示す。

表2

	助剤 (有機物 / 溶剤) 原料の総量に対して (A~H:1wt%, H':10wt%)助剤を添加	溶液の粘度 (20°C)	処理時間に対する発色の程度			
			0.5Hrs	1Hr	1.5Hrs	2Hrs
実施例1	無添加	-	×	×	×	○
実施例2	A エタノール	1.2センチメートル	×	×	△	○
	B プロピレングリコール/エタノール	8	×	×	△	○
	C モノエタノールアミン/エタノール	110	×	×	△	○
	D ジエタノールアミン/エタノール	108	×	△	○	○
	E プロピレングリコール	22	×	△	○	○
	F ポリカルボン酸(ダイスバロン2150)	254	×	○	○	○
	G トリエタノールアミン	494	×	○	○	○
	H トリエタノールアミン/エタノール	266	×	△	○	○
	H' ・ (H)を10wt%添加	266	×	×	×	×

○ ; 発色良好、△ ; 発色やや良好、× ; 発色不十分  
(焼成条件:850°Cで1時間)

- 13 -

助剤(D)から(H)を添加した場合、つまり、助剤の粘度が10センチポイズから500センチポイズの範囲内のもので、かつ、1分子中に水酸基もしくはカルボキシル基、又はその両者を2つ以上有する有機物を含む助剤を添加した場合、1時間もしくは1.5時間の複合化処理で実施例1に記載の処理と同等の効果が認められた。従って、助剤(D)から(H)を添加することにより、助剤無添加の実施例1の場合と比べ、より短い時間、つまり、より低いエネルギーの付加で本発明の処理が可能となった。しかし、助剤(A),(B),(C)については、助剤(D)から(H)ほどの著しい効果は認められなかった。これは、助剤(A),(C)のような1分子中に水酸基を1つしか有さない有機物を含んだ溶液では、助剤の無機物表面への吸着力が不足し、バインダーの役目が担えず、粒子間の接合には直接寄与しなかった。又、助剤(B)のように、1分子中に水酸基を2つ以上有する有機物であってもバインダーとして働くのに必要な粘性を有さなければ、粒子間の接合には直接寄与しなかった。

又、助剤(H)を10重量%添加した(H')は複合化処理を2時間行った場合でも十分な発色が得られなかった。これは助剤を過剰添加したため、大多数の原料が複合化処理の初期段階でポット内壁やアルミナボールに未処理のまま付着し、この付着物が、その後の処理作用を阻害したからである。

以下の実施例3から実施例5は本発明をルチル型構造である黄色無機顔料の製造に適用した例を示す。



## 実施例3

表3

試料	TiO <sub>2</sub> 0.99TiO <sub>2</sub> 重量部	Co(OH) <sub>2</sub> 0.80CoO 重量部	Cr(OH) <sub>3</sub> 0.71Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量部	NiCO <sub>3</sub> 0.53NiO 重量部	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.91Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 重量部	WO <sub>3</sub> 重量部	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 重量部
1	79.9	1.5			6.3		
2	79.9	1.5				7.7	
3	79.9	1.5					4.7
4	79.9	1.5			3.2	3.9	
5	79.9	1.5			3.2		2.4
6	79.9	1.5				3.9	2.4
7	79.9	1.5			2.1	2.6	1.6
8	79.9		7.2		17.6		
9	79.9			4.1	7.0		
10	79.9	2.8		2.1	14.3		

配合原料の組成を示す表3において、試料1に示した所定量を調合し、振動ボールミル(MB-1型/中央化工機(株)社製)を使用して、乾式で3時間、複合化処理を行った。この際、容器はナイロン製ポット(3.0ℓ)、粉碎媒体は、25mmφのアルミナボール5.0kgを用い、配合原料の投入量は100gとした。

第9図は上記処理によって得られた粒子粉体のX線回折プロファイルであり、これから、配合原料の非晶質化が進行した粒子粉体であることが認められた。

第10図はその電子顕微鏡写真であり、複数の原料粒子が強固に接合し、2次粒子を形成しているのが観察された。

又、第11図から第13図は、EDX面分析により得られたチタン、コバルト及びアンチモンの各金属元素の分布状態を表わすX線像である。これらから、その2次粒子はチタン、コバルト及びアンチモンの各元素すべてが共存する複合粒子であることがわかった。

従って、本発明の複合化処理を配合原料に施すことにより、非晶質化の進行した粒子同士が強固に接合し、かつ配合原料に含まれる全ての金属元素を含む複合粒子が得られた。

第14図にその複合粒子粉体の形態を模式的に記した図を示す。

次いで、試料1の組成の複合粒子粉体をローラーハース炉、もしくはSiC電気炉にて、大気中、800°Cから1100°Cで1時間焼成し、得られた焼成物を上記実施例1と同様の手法で測色した。測色結果はCIELAB表色系を用いて比較、評価した。

表4にそれぞれの焼成温度、時間、それにCIELAB表色系による測色結果を示す。

表4

	試料	焼成温度 (°C)	焼成時間 (時間)	焼上がりの色調 (目視)	CIELAB表色系による値		
					L*	a*	b*
実施例3	1	800	1.0	薄い赤味の黄	73.0	9.6	34.8
		1000	1.0	赤味の黄	70.7	13.4	40.8
		1100	1.0	濃い赤味の黄	59.9	23.7	49.9
比較例2	1	800	1.0	未発色	-	-	-
		1000	1.0	薄い黄	82.0	1.2	-23.9
		1100	1.0	薄い赤味の黄	75.6	9.6	35.4
		1100	6.0	赤味の黄	70.5	13.9	42.3

## - 17 -

複合化処理を施すことで800°C、1時間の焼成条件で均一な赤味の黄色の発色が認められた。従来の製造方法ではこの焼成条件では全く発色は認められない。さらに高温で焼成するほど、得られる顔料の発色は強いものとなり、1000°C、1時間の焼成により、従来の製造方法においては1100°Cで6時間焼成しなければ得られない発色を有する赤味の黄色の顔料を得ることができた。さらに、1100°Cにて焼成すると同原料、同組成であるのにもかかわらず、従来の製造方法では6時間以上焼成しても得られない黄味、赤味共に濃い顔料をわずか1時間の焼成時間で得ることができた。

## 比較例2

表3の試料1に示した所定量を調合し、ヘンシェルミキサー(試料ミル/協立理工(株)社製)で混合した。混合処理後の試料1の結晶構造をX線回折装置により調べたところ、第9図に示すように、混合処理をほどこしても配合原料の非晶質化は認められなかった。又、その粒子表面を電子顕微鏡で観察したところ、実施例3において見られたような2次粒子の形成は認められなかった。さらには、EDX面分析によって各金属元素の分布状態を調べたところ、チタン、コバルト及びアンチモンの各元素がそれぞれ単独に存在しているのが認められた。

従って、従来の製造方法における混合処理では、実施例3に記載の処理により得られる複合粒子は得られなかった。

第15図に混合処理後の配合原料の形態を模式的に記した図を示す。

次いで、試料1の組成の混合物をローラーハース炉、もしくはSiC電気炉にて、大気中、800°Cから1100°Cで1時間から6時間焼成し上記実施例3と同様に測色した。

表4にそれぞれの焼成温度、時間、それにCIELAB表色系による測色結果を示す。

得られた顔料は実施例3のそれと比較して焼成時間が1時間ではムラが目立った。さらに発色の程度も、実施例3と同じ焼成条件で比較すると黄味、赤味共に弱く、実施例3において1000°C、1時間の焼成条件にて得られる水準にまで発色させるためには1100°Cで6時間焼成しなければならなかった。

**実施例4**

表3の試料2から試料10に示した所定量を調合し、複合化処理を実施例3と同様に行った。複合化処理後の試料2から試料10は、実施例3の場合と同様、非晶質化の進行した粒子同士が強固に接合し、かつ配合原料に含まれる全ての金属元素を含む複合粒子であった。

次いで、試料2から試料10に示した組成の複合粒子粉体をローラーハース炉、もしくはSiC電気炉にて、大気中、1000°Cで1時間焼成し、実施例3と同様に測色した。

表5にそれぞれの組成、それにCIELAB表色系による測色結果を示す。

表5

	サンプル No.	組成	焼上がりの色調 (目視)	CIELAB表色系による値		
				L*	a*	b*
実施例3	1	Co-Sb-Ti	赤味の黄色	70.7	13.4	40.8
実施例4	2	Co-W-Ti	〃	68.7	12.9	40.1
	3	Co-Nb-Ti	〃	71.9	13.0	41.2
	4	Co-(Sb,W)-Ti	〃	70.5	13.2	40.4
	5	Co-(Sb,Nb)-Ti	〃	72.1	13.3	39.7
	6	Co-(W,Nb)-Ti	〃	70.4	13.1	40.2
	7	Co-(Sb,W,Nb)-Ti	〃	71.7	13.2	39.2
	8	Cr-Sb-Ti	〃	71.8	11.7	54.8
	9	Ni-Sb-Ti	レモンイエロー	90.4	11.5	48.4
	10	(Co,Ni)-Sb-Ti	赤味の黄色	65.1	12.7	46.9
比較例2	1	Co-Sb-Ti	薄い黄	82.0	1.2	23.9
比較例3	2	Co-W-Ti	〃	81.3	1.1	23.4
	3	Co-Nb-Ti	〃	83.6	1.4	24.1
	4	Co-(Sb,W)-Ti	〃	82.8	1.0	23.3
	5	Co-(Sb,Nb)-Ti	〃	81.9	1.1	23.6
	6	Co-(W,Nb)-Ti	〃	83.1	1.1	22.9
	7	Co-(Sb,W,Nb)-Ti	〃	83.4	1.2	23.1
	8	Cr-Sb-Ti	くすんだ緑味の黄色	76.7	-5.8	40.5
	9	Ni-Sb-Ti	薄いレモンイエロー	91.8	-13.0	38.1
	10	(Co,Ni)-Sb-Ti	薄い黄	78.1	1.6	27.5

焼成条件; 1000°Cで1時間

試料2から試料7のいずれにおいても、非常に均一な赤味の黄色の発色を有する顔料が得られた。即ちアンチモンの代わりに、タングステン及びニオブのい

ずれを用いても、もしくは組み合わせてルチル型の酸化チタンに固溶させる場合であっても複合化処理の効果は実施例3と同様に認められた。

さらに試料8から試料10のいずれにおいても、非常に均一な赤味の黄色、もしくはレモンイエローの発色を有する顔料が得られた。即ちコバルトの代わりにクロム、ニッケル、及びコバルトとニッケルをルチル型の酸化チタンに固溶させる場合であっても複合化処理の効果は実施例3と同様に認められた。

### 比較例3

表3の試料2から試料10に示した所定量を調合し、混合処理を比較例2と同様に行った。試料2から試料10のいずれにおいても、比較例2の場合と同様、混合処理では、実施例3記載の複合粒子は得られなかった。

次いで、試料2から試料10に示した組成の混合物をローラーハース炉、もしくはSiC電気炉にて、大気中、1000°Cで1時間焼成し、得られた焼成物を実施例3と同様に測色した。

表5にそれぞれの組成、それにCIELAB表色系による測色結果を示す。

得られた顔料は試料2から試料10のいずれの組成においても実施例4のそれと比較してムラが目立ち、かつ発色も不十分なものであった。

### 実施例5

エタノール、プロピレングリコール、ポリカルボン酸(デイスパロン2150/楠本化成(株)社製)、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンもしくはモノエタノールアミンのいずれかをそのまま、又は、エタノールで希釈して、所定の粘度に調整し、それらを助剤(A)から(H)とした。次いで、表3に記載の試料1の組成の配合原料100gに、これらの助剤(A)から(H)をそれぞれ添加し、実施例3に記載の複合化処理を行った。ただし、処理時間は0.5時間から2時間とし、助剤の添加量は助剤(A)から(H)については投入総量の1重量%とし、助剤(H)を10重量%添加したものを助剤(H')とした。

次いで、上記処理によって得られた各複合粒子をローラーハース炉にて、大気中、800°Cで1時間焼成し、各焼成物の発色の程度を評価した。

- 21 -

表6に、添加した助剤(A)から(H')の成分、その粘度(20°C/センチポイズ)及び上記焼成条件での焼成物の発色の程度を示す。



表6

	原料の総量に対して(A~H:1wt%, H':10wt%) 助剤を添加	助剤 (有機物 / 溶剤)	溶液の粘度 (20°C)	処理時間に対する発色の程度			
				0.5Hrs	1Hr	1.5Hrs	2Hrs
実施例3		無添加	-	X	X	X	△
実施例5	A	エタノール	1.2センチガイズ	X	X	△	○
	B	プロピレングリコール/エタノール	5	X	X	△	○
	C	モノエタノールアミン/エタノール	110	X	X	△	○
	D	ジエタノールアミン/エタノール	108	X	△	○	○
	E	プロピレングリコール	22	X	△	○	○
	F	ポリカルボン酸(デイスパロン2150)	254	△	○	○	○
	G	トリエタノールアミン	494	△	○	○	○
	H	トリエタノールアミン/エタノール	266	X	△	○	○
	H'	(H)を10wt% 添加	266	X	X	X	X

○ ; 助剤無添加で3時間処理した場合 (実施例3) と同等以上の発色

△ ; 助剤無添加で3時間処理した場合 (実施例3) より弱い発色

X ; 未発色

(焼成条件: 800°Cで1時間)

助剤(D)から(H)を添加した場合、つまり、助剤の粘度が10センチポイズから500センチポイズの範囲内のもので、かつ、1分子中に水酸基もしくはカルボキシル基、又はその両者を2つ以上有する有機物を含む助剤を添加した場合、1時間もしくは1.5時間の複合化処理で実施例3に記載の処理と同等の効果が認められた。従って、助剤(D)から(H)を添加することにより、助剤無添加の実施例3の場合と比べ、より短い時間、つまり、より低いエネルギーの付加で本発明の処理が可能となった。しかし、助剤(A),(B),(C)については、助剤(D)から(H)ほどの著しい効果は認められなかった。これは、助剤(A),(C)のような1分子中に水酸基を1つしか有さない有機物を含んだ溶液では、助剤の無機物表面への吸着力が不足し、バインダーの役目が担えず、粒子間の接合には直接寄与しなかった。又、助剤(B)のように、1分子中に水酸基を2つ以上有する有機物であってもバインダーとして働くのに必要な粘性を有さなければ、粒子間の接合には直接寄与しなかった。

又、助剤(H)を10重量%添加した(H')は複合化処理を2時間行った場合でも十分な発色が得られなかった。これは助剤を過剰添加したため、大多数の原料が複合化処理の初期段階でポット内壁やアルミナボールに未処理のまま付着し、この付着物が、その後の処理作用を阻害したからである。

以下の実施例6及び実施例7は本発明をコバルトブルー系顔料の製造に適用した例を示す。

#### 実施例6

出発原料として、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムをアルミニウム1モルに対しコバルトのモル数が0.30となるように調合し振動ボールミル (MB-1型/中央化工機(株)社製) を使用して、乾式で3時間、複合化処理を行なった。この際、容器はナイロン製ポット(3.0ℓ)、粉碎媒体は25mmφのアルミナボール5.0kgを用い、配合原料の投入量は200gとした。

第16図および第17図は、上記処理前の配合原料並びに、上記処理後の粒子粉体をEDX面分析により、コバルト及びアルミニウムのそれぞれの金属元素の分布状態を調べ、その結果を模式的に記した図であるが、これらより、上記処理前

- 24 -

には水酸化コバルト粒子と水酸化アルミニウム粒子の単なる混合物であったのが、上記処理後の粒子粉体はコバルトとアルミニウムが均一に分布した複合粒子になっていることがわかった。

第18図及び第19図は、上記処理前の配合原料と上記処理後の粒子粉体のX線回折プロファイルであるが、これらより、複合化処理によって配合原料の非晶質化(結晶の無定形化)が進行したことがわかった。

つまり、上記処理によって得られた複合粒子は、非晶質化が進行した水酸化コバルトと水酸化アルミニウムが所定の割合で共存する複合粒子であることがわかった。

次いで、この複合粒子粉体をローラーハース炉にて、大気中、950°Cで30分焼成したところ濃い青の発色を呈した。得られた焼成物は、低温・短時間で焼成したために粒成長や著しい焼結をおこしておらず、焼成前後の粒径はほぼ同じであった。焼成後湿式粉碎を行わずすぐに乾式粉碎を行いコバルトブルー系顔料を得た。

第20図は、得られた顔料のX線回折プロファイルであるが、これより、コバルトは、全てコバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物として存在し、残りのアルミニウムは、非晶質の屈折率の低い遷移アルミナとして存在していることがわかった。

さらに、この得られたコバルトブルー系顔料を展色し、測色した。展色、測色の手順は以下の通りである。

#### 測色方法

マヨネーズ瓶(70cc)に以下の重量比で混和し、ペイントシェイカー(5400型ペイントコンディショナー/レッドデヴィル社製)で15分間分散させる。

試料(1 $\mu$ m以下)	4g
ガラスビーズ(ユニビーズUB-2527L/ユニオン社製)	45g
アクリル樹脂(ニッペアクリル オートクリアスーパー)	30g
シンナー	2g

そして黒帯付きのアート紙にアプリケーター(150 $\mu$ m)にて展色し、分光光度計(カラコムシステム/大日精化工業(株)社製)で測色し、CIELAB表色系で比較、評価した。

#### 測色結果の評価法

明度を $L^*$ 、色相と彩度を示す色度を $a^*$ 、 $b^*$ で表わしている。 $a^*$ 、 $b^*$ は色の方向を表わしており、 $+a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向、 $+b^*$ は黄方向、 $-b^*$ は青方向を示しており数値の絶対値が大きくなるにしたがって鮮やかな色となる。色そのものの評価は黒帯付きのアート紙の白色部分のCIELAB表色系データを用い、又、透明度は、黒帯付きのアート紙の白色部分の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ を測定しそれぞれを $L_w$ 、 $a_w$ 、 $b_w$ とし、次に黒帯付きのアート紙の黒色部分の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ を測定しそれぞれを $L_b$ 、 $a_b$ 、 $b_b$ とする。そして、この2つの色差 $\Delta E$ を以下の式によって算出し透明性の指標とした。この $\Delta E$ は値が大きいほど透明度が大きいことを示している。

$$\Delta E = \sqrt{(L_w - L_b)^2 + (a_w - a_b)^2 + (b_w - b_b)^2}$$

この顔料の測色の結果をCIELAB表色系で表わすと、 $L^*=35.09$ 、 $a^*=28.11$ 、 $b^*=-68.57$ となった、また、透明性の指標である $\Delta E$ は53.43の高い値を示した。この顔料は酸化コバルトが存在せず、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物のみが存在するために、明るく赤みを帯びた青味の濃いコバルトブルー系顔料であることがわかった。加えて、残りのアルミニウムが非晶質の屈折率の低い遷移アルミナとして存在しているために透明性に優れた特徴をもつことがわかった。

#### 比較例4

出発原料として、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムを実施例6と同様にアルミニウム1モルに対しコバルトのモル数が0.30となるように調合し、転動ボールミル(ポットミル)にて湿式混合粉碎を以下の条件で実施した。容器としてはアルミナ製ポット(3.5ℓ)、粉碎媒体は25mm $\phi$ のアルミナボール4kgを用い、

- 26 -

そして配合原料を200g、水を1.1ℓ投入し、湿式にて24時間連続運転し、得られたスラリー状のものを110°Cで乾燥させた。

第21図は、得られた混合物のEDX面分析結果を模式的に記した図であるが、コバルト及びアルミニウムの各元素が同一粒子には存在していないことがわかった。

又、湿式混合粉碎後の混合物のX線回折プロファイルは実施例6の複合化処理前のX線回折プロファイルと同じくピークの幅が狭くかつ強度も強い。これより出発原料の非晶質化が進行していないことがわかった。

この混合物は実施例6と同条件で焼成しても青色には発色しなかった。青色に発色させるためには、1200°C以上、好ましくは1250°C、3時間程度焼成する必要があるので1250°C、3時間の焼成を行った。得られた焼成物は、焼結が進み、粒成長しているために湿式粉碎を行わなければならなかった。湿式粉碎後、乾燥し、さらに乾式粉碎を行いコバルトブルー系顔料を得た。

第22図は得られたコバルトブルー系顔料のX線回折プロファイルであるが、これから、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物、酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナの存在が認められた。コバルトは、一部がコバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物となり残りが酸化コバルトとして存在し、又、残ったアルミニウムは、結晶性が高く屈折率の高い $\alpha$ -アルミナとして存在していることがわかった。

この顔料の測色の結果をCIELAB表色系で表わすと、 $L^*=33.96$ 、 $a^*=19.38$ 、 $b^*=-59.83$ となった。また、透明性の指標である $\Delta E$ は28.26の値を示した。この顔料は、青色顔料として使用するには適当であるが、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物の他、

実施例6で得られた顔料に比べ焼成温度が高すぎるため、 $\alpha$ -アルミナも共存するために、実施例6で得られた顔料に比べ緑味を帯び白くくすみ、かつ、透明性に乏しいコバルトブルー系顔料であることがわかった。

#### 比較例5

実施例6と同条件で出発原料を調合し、同条件で複合化処理を行った。

- 27 -

次いで、得られた複合粒子粉体に800°C、2時間の焼成を行うと黒っぽい青の発色をした。この焼成物は、実施例6と同様に、低温・短時間で焼成したために粒成長や著しい焼結をおこしておらず、焼成前後の粒径はほぼ同じであった。焼成後湿式粉碎を行わずすぐに乾式粉碎を行いコバルトブルー系顔料を得た。得られた顔料についてX線回折測定を行った。この顔料のX線回折プロファイルには、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物、酸化コバルトのX線回折ピークが認められ、アルミナのX線回折ピークは認められなかった。コバルトは、一部がコバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物となり、残りは酸化コバルトとして存在しており、又、残ったアルミニウムは、非晶質の屈折率の低い遷移アルミナとして存在していることがわかった。

この顔料の測色の結果をCIELAB表色系で示すと、 $L^*=24.21$ 、 $a^*=10.39$ 、 $b^*=-40.53$ となった。この顔料は、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物の他、酸化コバルトが共存するために実施例6で得られた顔料に比べ、かなり緑味を帯び青みに乏しいため青色顔料として使用するには適しない。つまり、800°Cでは焼成温度が低すぎるため発色不良となり、青色顔料として使用するのに適当である発色を得るには、少なくとも850°C以上の焼成が必要ながわかった。

#### 比較例6

実施例6と同条件で出発原料を調合し、同条件で複合化処理を行った。次いで、得られた複合粒子粉体に1100°C、30分の焼成を行うと濃い青の発色をした。この焼成物は、短時間で焼成したために粒成長や著しい焼結をおこしておらず、焼成前後の粒径はほぼ同じであった。焼成後湿式粉碎を行わずすぐに乾式粉碎を行いコバルトブルー系顔料を得た。

得られた顔料についてX線回折測定を行った。この顔料のX線回折プロファイルには、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物、 $\alpha$ -アルミナのX線回折ピークが認められ、酸化コバルトのX線回折ピークは認められなかった。コバルトは、すべてがコバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物として

- 28 -

存在しており、残りのアルミニウムは、屈折率の高い $\alpha$ -アルミナとして存在していることがわかった。

この顔料の測色の結果をCIELAB表色系で示すと、 $L^*=33.14$ 、 $a^*=20.18$ 、 $b^*=-60.83$ となった。また、透明性の指標である $\Delta E$ は36.68の値を示した。この顔料は、青色顔料として使用するには適当であるが、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物の他、実施例6で得られた顔料に比べ焼成温度が高すぎるため、 $\alpha$ -アルミナも共存するために、緑味を帯び白くくすみ、かつ、透明性に乏しいコバルトブルー系顔料であることがわかった。

#### 実施例7

出発原料として、炭酸コバルト、 $\gamma$ -アルミナをアルミニウム1モルに対しコバルトのモル数が0.30となるように調合し、実施例6と同条件で複合化処理を行った。

そして、得られた粒子粉体についてX線回折測定、電子顕微鏡による粒子表面の観察、さらにはEDX面分析を行った結果、この粒子粉体は、実施例6と同様に、非晶質化の進行したコバルトとアルミニウムが所定の割合で共存する複合粒子であることがわかった。

次いで、この複合粒子粉体に950°C、30分の焼成を行うと濃い青の発色をした。この焼成物は、低温・短時間で焼成したために粒成長や著しい焼結をおこしておらず、焼成前後の粒径はほぼ同じであった。焼成後湿式粉碎を行わずすぐに乾式粉碎を行いコバルトブルー系顔料を得た。

この顔料についてX線回折測定を行った。この顔料のX線回折プロファイルには、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物のX線回折ピークのみ認められ、酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナは認められなかった。つまり、コバルトは、全て反応してコバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物として存在し、残りのアルミニウムは、非晶質の屈折率の低い遷移アルミナとして存在していることがわかった。

この顔料の測色の結果をCIELAB表色系で表わすと、 $L^*=34.63$ 、 $a^*=27.98$ 、 $b^*=-67.40$ となった、また、透明性の指標である $\Delta E$ は52.64の高い

- 29 -

値を示した。この顔料は酸化コバルトが存在せず、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物のみが存在するために、明るく赤みを帯びた青味の濃いコバルトブルー系顔料であることがわかった。加えて、残ったアルミニウムが非晶質の屈折率の低い遷移アルミナとして存在しているために透明性に優れた特徴をもつことがわかった。

#### 比較例7

出発原料として、A)水酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナ、B)酸化コバルト、水酸化アルミニウム、C)酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナのそれぞれをアルミニウム1モルに対しコバルトのモル数が0.30となるように調合し、実施例6と同条件で複合化処理を行った。

そして、得られた粒子粉体についてX線回折測定、電子顕微鏡による粒子表面の観察、さらにはEDX面分析を行った結果、この粒子粉体は、実施例6と同様に、非晶質化の進行したコバルトとアルミニウムが所定の割合で共存する複合粒子であることがわかった。

次いで、この複合粒子粉体に実施例6と同様、950°C、30分の焼成を行うとA)、B)、C)とも黒っぽい青の発色で青色顔料として使用するには適しない。950°Cでは焼成温度が低すぎるため発色不良となるため、青色顔料として使用するのに適当である発色を得るには、実施例6に比べ高温長時間のA)1100°C、2時間、B)1100°C、1時間、C)1150°C、2時間の焼成が必要であった。十分な発色を得たA)からC)の顔料のX線回折プロファイルには、コバルト・アルミニウムのスピネル型複合酸化物、酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナのX線回折ピークが認められた。コバルトは、一部がコバルト・アルミニウムのスピネル型の複合酸化物となり残りが酸化コバルトとして存在し、又、残りのアルミニウムは、結晶性が高く屈折率の高い $\alpha$ -アルミナとして存在していることがわかった。

これらの顔料の測色の結果を表7に示す。



表7

	コバルト源	アルミニウム源	焼成条件	顔料中の化合物	L*	a*	b*	$\Delta E$
実施例6	水酸化コバルト	水酸化アルミニウム	950°C/30分	複合酸化物、遷移アルミナ	35.09	28.11	-68.57	53.43
実施例7	塩基性炭酸コバルト	$\gamma$ -アルミナ	950°C/30分	複合酸化物、遷移アルミナ	34.63	27.98	-67.4	52.64
比較例7 A)	水酸化コバルト	$\alpha$ -アルミナ	1100°C/2時間	複合酸化物、酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナ	34.59	21.17	-57.64	35.52
比較例7 B)	酸化コバルト	水酸化アルミニウム	1100°C/1時間	複合酸化物、酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナ	32.66	19.38	-58.43	30.55
比較例7 C)	酸化コバルト	$\alpha$ -アルミナ	1150°C/2時間	複合酸化物、酸化コバルト、 $\alpha$ -アルミナ	33.28	29.51	-58.38	36.73

- 31 -

これらの顔料は、青色顔料として使用するには適当であるが、コバルト・アルミニウムスピネル型複合酸化物の他、実施例6で得られた顔料に比べ焼成温度が高すぎるため $\alpha$ -アルミナも共存するために、緑味を帯び白くくすみ、かつ、透明性に乏しいコバルトブルー系顔料であることがわかった。

## 請 求 の 範 囲

1. 無機顔料を構成する元素の酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物を、所定の割合で混合し、その配合原料を焼成する無機顔料の製造方法において、

前記の混合工程にかえて、配合原料を粉碎機で乾式処理することにより、メカノケミカル反応を起こすに十分なエネルギーをその配合原料に与えて原料粒子を接合せしめて、配合原料の比率割合で共存した複合粒子とすることを特徴とする。

2. 酸化チタンあるいはメタチタン酸にコバルト、ニッケル及び亜鉛の各元素の酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物を、所定の割合で混合し、その配合原料を焼成する緑色無機顔料の製造方法において、

前記の混合工程にかえて、配合原料を粉碎機で乾式処理することにより、メカノケミカル反応を起こすに十分なエネルギーをその配合原料に与えて原料粒子を接合せしめて、チタン、コバルト、ニッケル及び亜鉛の各元素が出発原料の配合比率で共存した複合粒子とし、この複合粒子を850°Cから1050°Cの範囲で焼成することを特徴とする。

3. 請求項2に記載の緑色無機顔料の製造方法において、コバルト源には水酸化コバルト、ニッケル源には炭酸ニッケルを配合原料に使用することを特徴とする。

4. 酸化チタンあるいはメタチタン酸にコバルト、クロムもしくはニッケルの酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物の中の一つまたは二種以上と、アンチモン、タングステンもしくはニオブの酸化物、あるいは熱を加えることにより酸化物となる化合物の中の一つまたは二種以上を、所定の割合で混合し、その配合原料を焼成する黄色無機顔料の製造方法において、

前記の混合工程にかえて、配合原料を粉砕機で乾式処理することにより、メカノケミカル反応を起こすに十分なエネルギーをその配合原料に与えて原料粒子を接合せしめて、配合原料中に含まれる各金属元素が出発原料の配合比率で共存した複合粒子とし、この複合粒子を800°Cから1100°Cの範囲で焼成することを特徴とする。

5. 請求項4に記載の黄色無機顔料の製造方法において、コバルト源には水酸化コバルト、クロム源には水酸化クロム、ニッケル源には炭酸ニッケルを配合原料に使用することを特徴とする。

6. コバルト源として水酸化コバルト又は炭酸コバルト、アルミニウム源として水酸化アルミニウムあるいは $\gamma$ -アルミナよりなる出発原料を所定の割合で混合し、その配合原料を焼成するコバルトブルー系顔料の製造方法において、

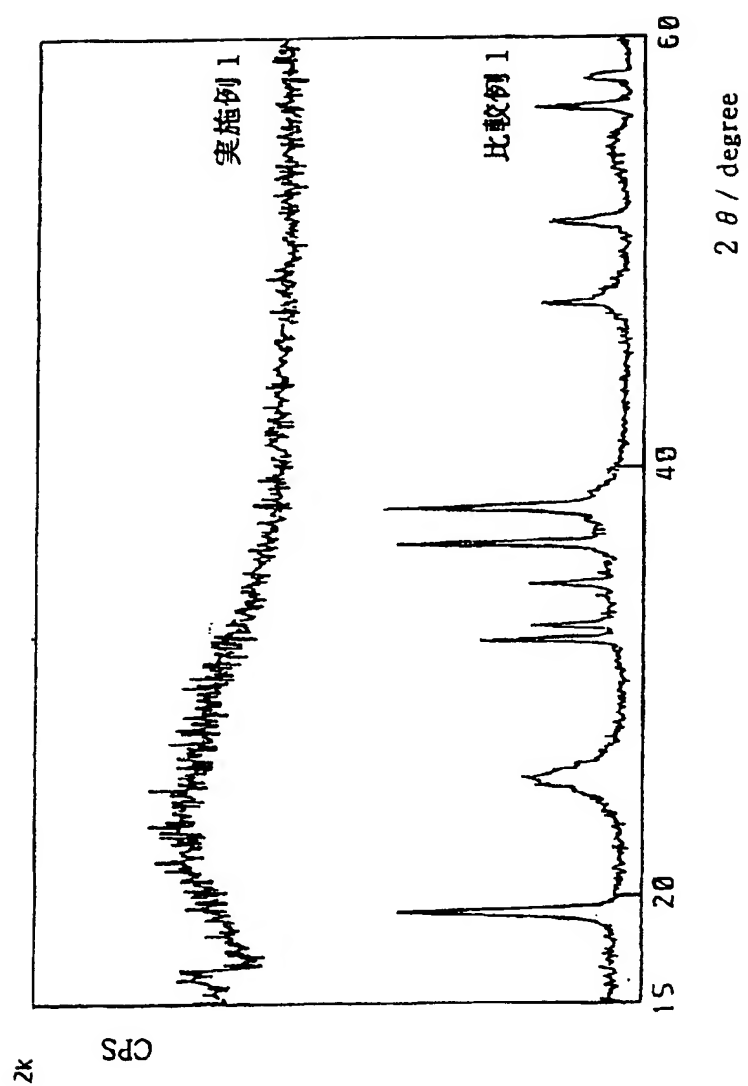
前記の混合工程にかえて、配合原料を粉砕機で乾式処理することにより、メカノケミカル反応を起こすに十分なエネルギーをその配合原料に与えて原料粒子を接合せしめて、コバルト及びアルミニウムの両元素が出発原料の配合比率で共存した複合粒子とし、この複合粒子を850°Cから1050°Cの範囲で焼成して透明性に優れたものとすることを特徴とする。

7. 請求項1から請求項7のいずれかに記載の無機顔料の製造方法において、

配合原料を粉砕機で乾式処理する際に、1分子中に水酸基を2つ以上、又は、1分子中にカルボキシル基を2つ以上、又は、1分子中に水酸基とカルボキシル基の合計が2つ以上有する有機物を常温(20°C)で10センチボイズから500センチボイズの粘度となるように調整した溶液を配合原料投入総量の0.05重量%から5.0重量%の範囲で添加することを特徴とする。

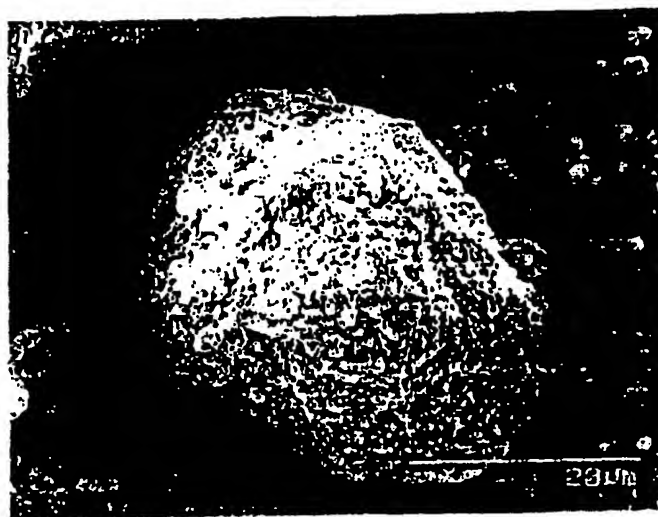
1 / 15

第 1 図

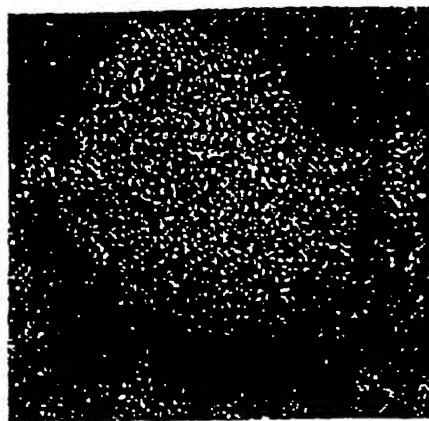


- 2 / 15

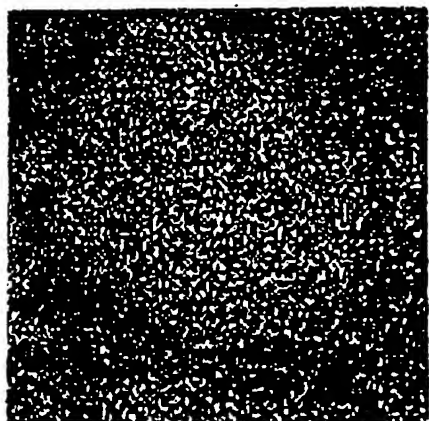
第 2 図



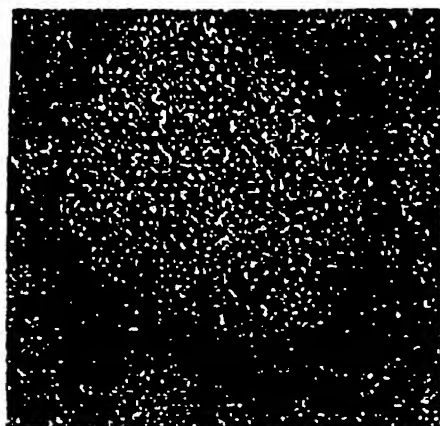
第 3 図



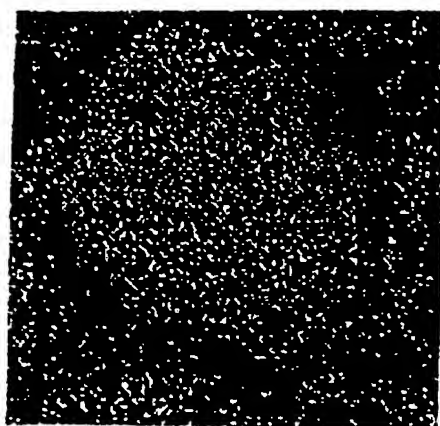
第 4 図



第 5 図

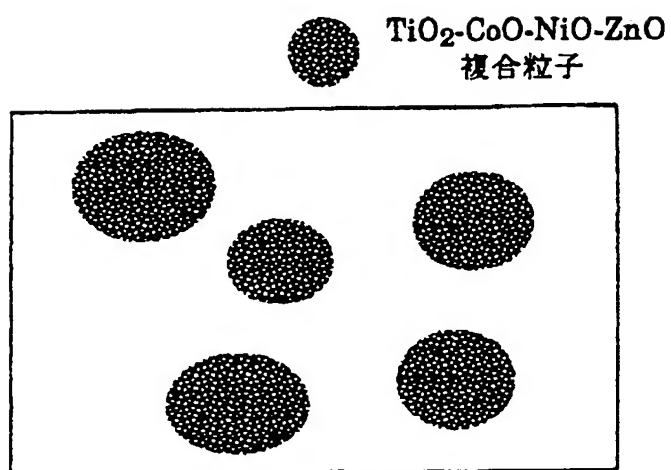


第 6 図

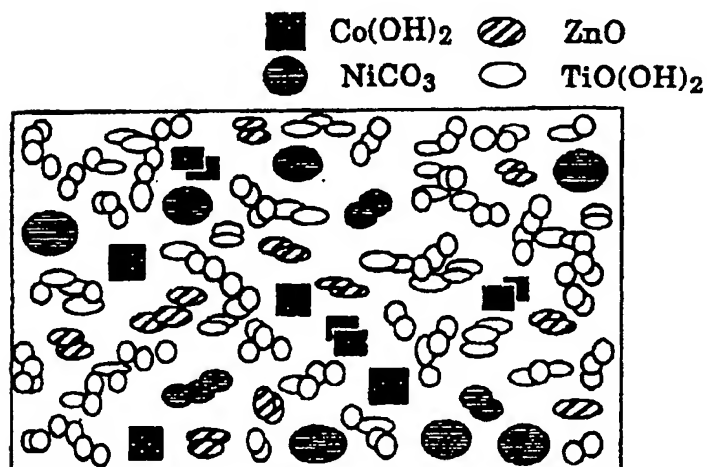


4 / 15

第 7 図



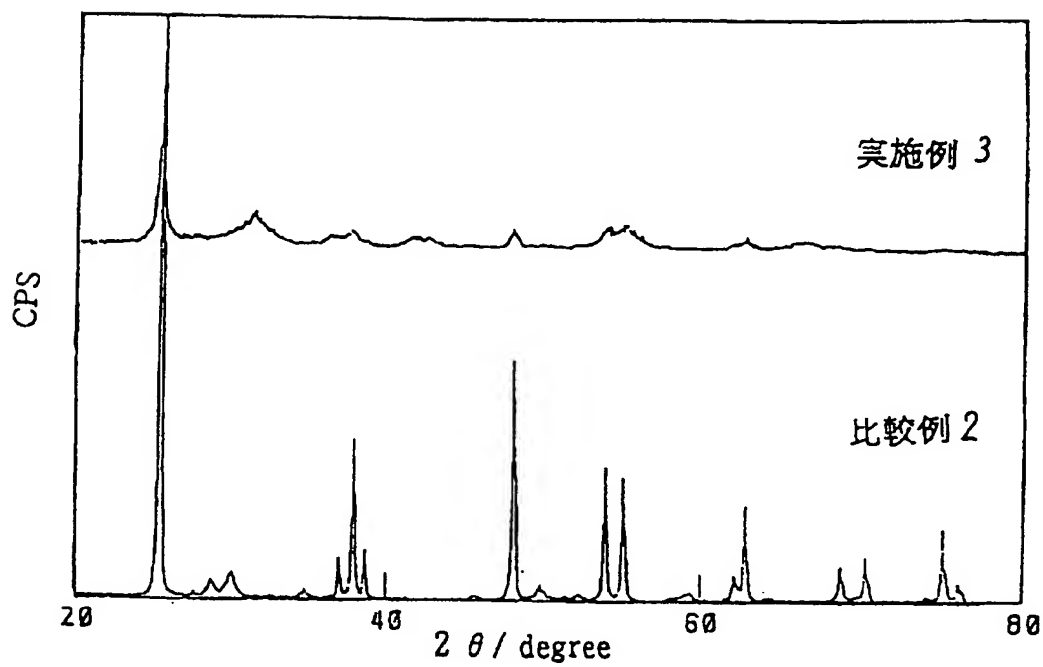
第 8 図





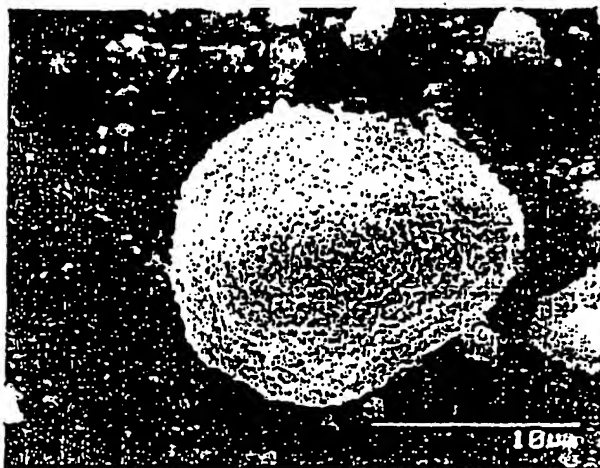
5 / 15

第 9 図

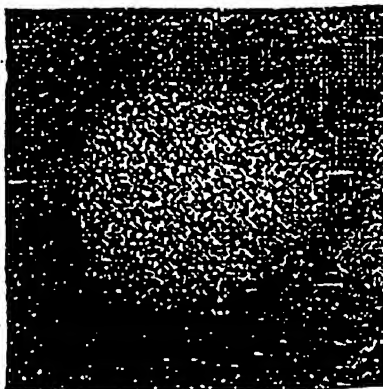


6 / 15

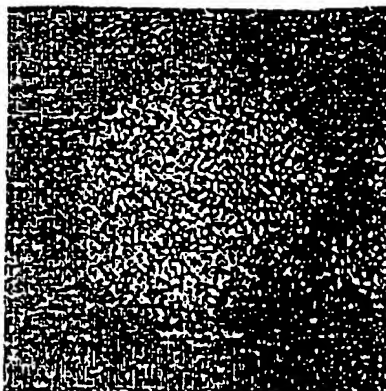
第 10 図



第 11 図

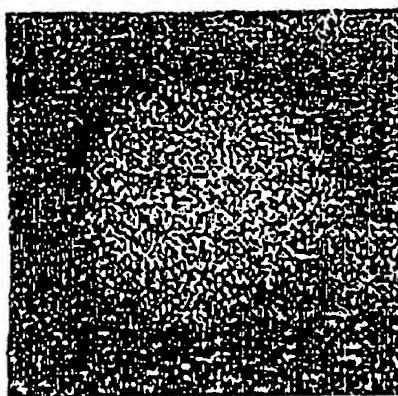


第 12 図

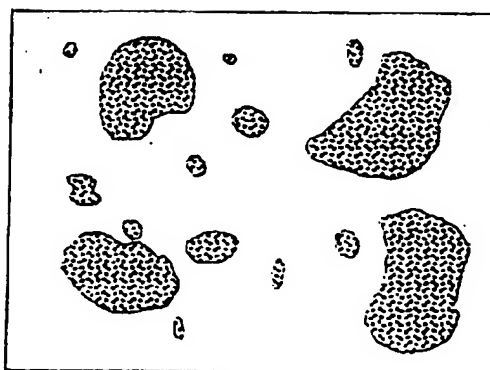



7/15

第 13 図



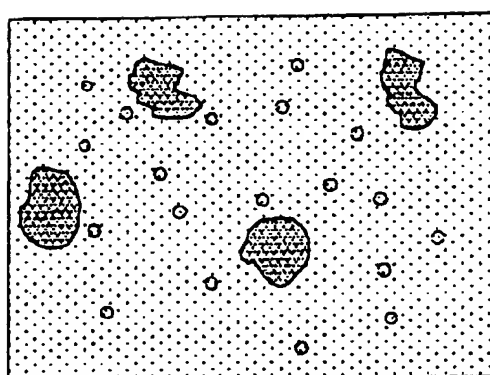
第 14 図



 :  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Co(OH)}_2$  複合粒子

8 / 15

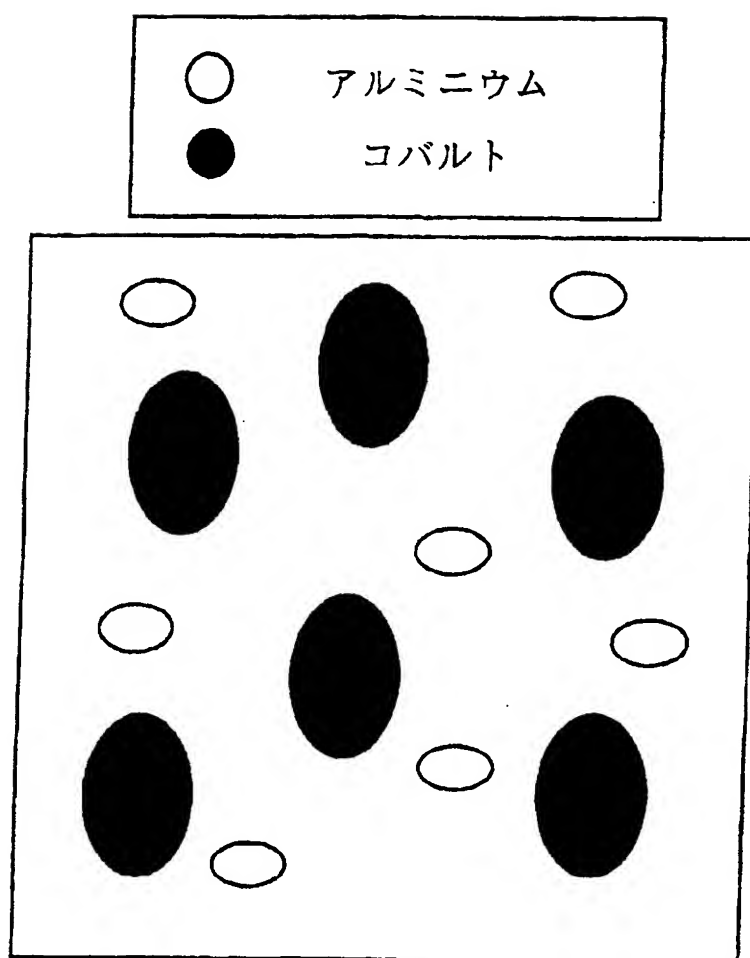
第 15 図



$\cdot$  :  $\text{TiO}_2$      $\odot$  :  $\text{Sb}_2\text{O}_5$      $\text{⦿}$  :  $\text{Co(OH)}_2$

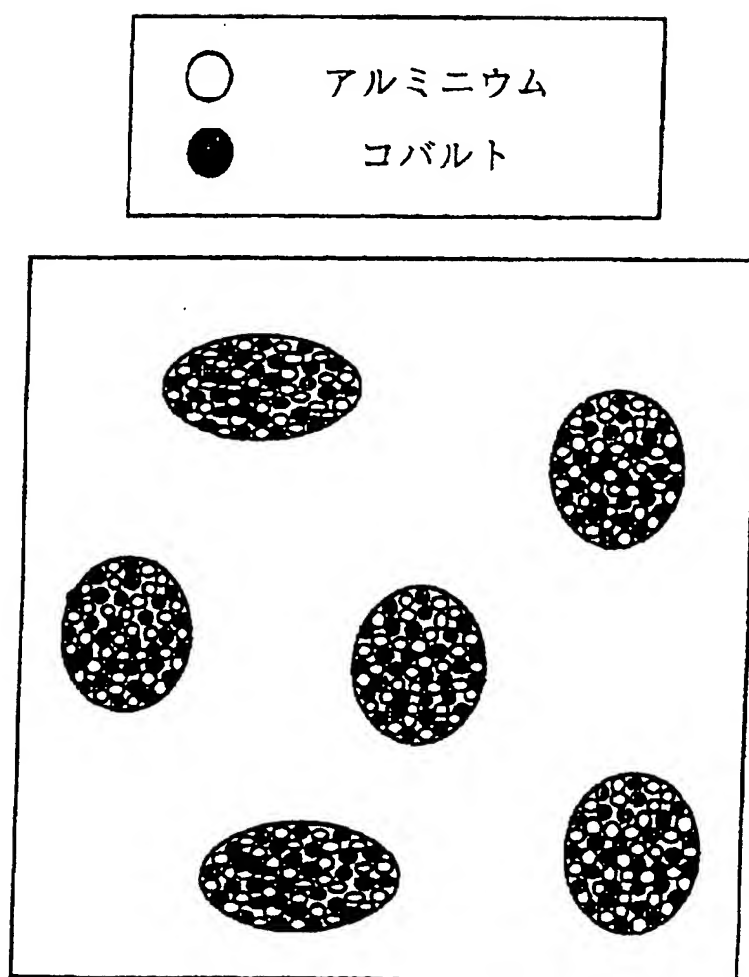
9/15

第 16 図



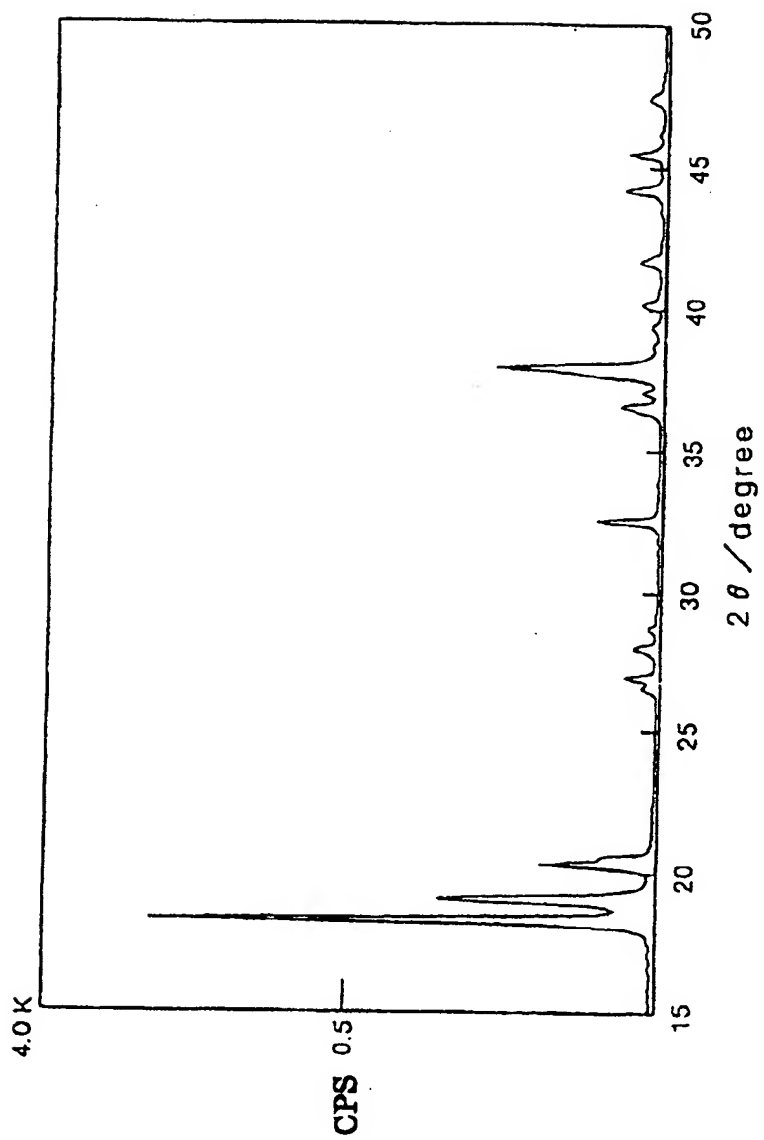
10 / 15

第 17 図



11 / 15

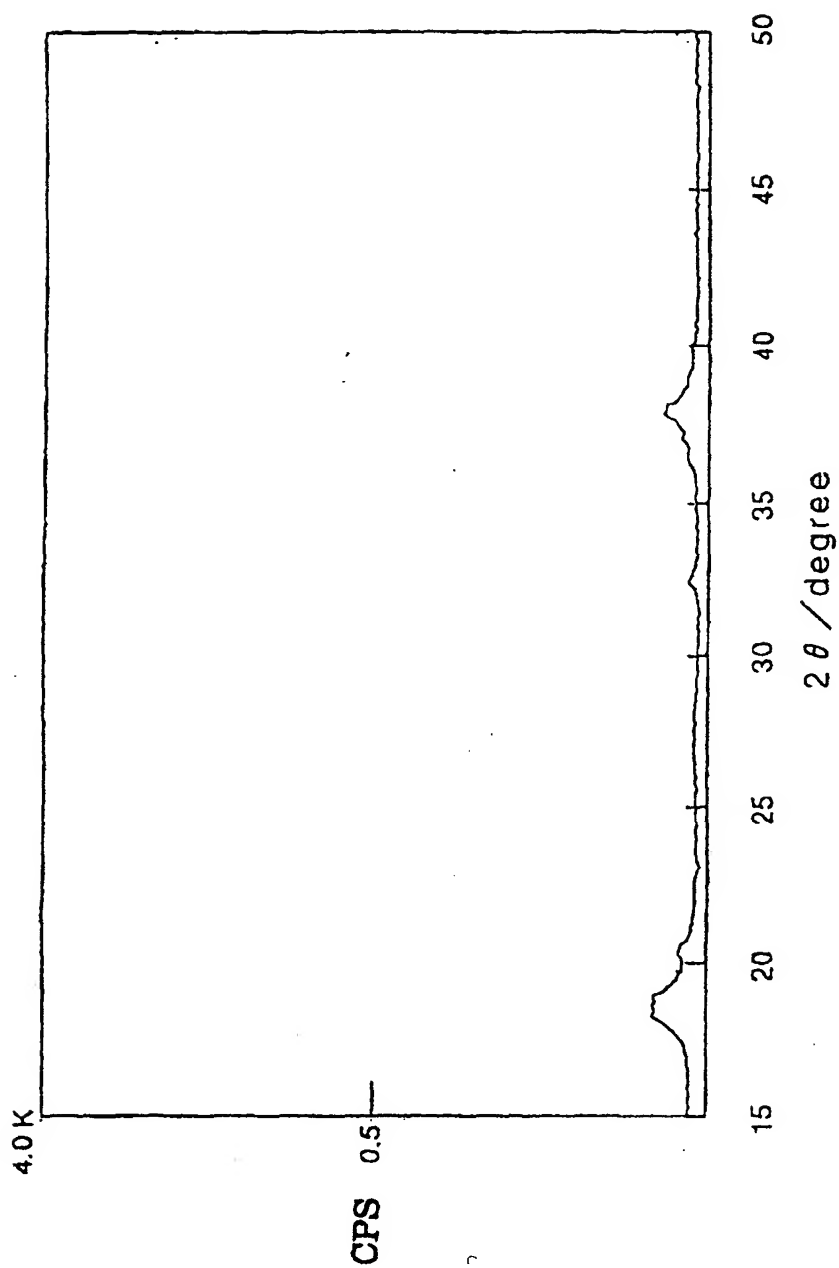
第 18 図



BEST AVAILABLE COPY

12 / 15

第 19 図

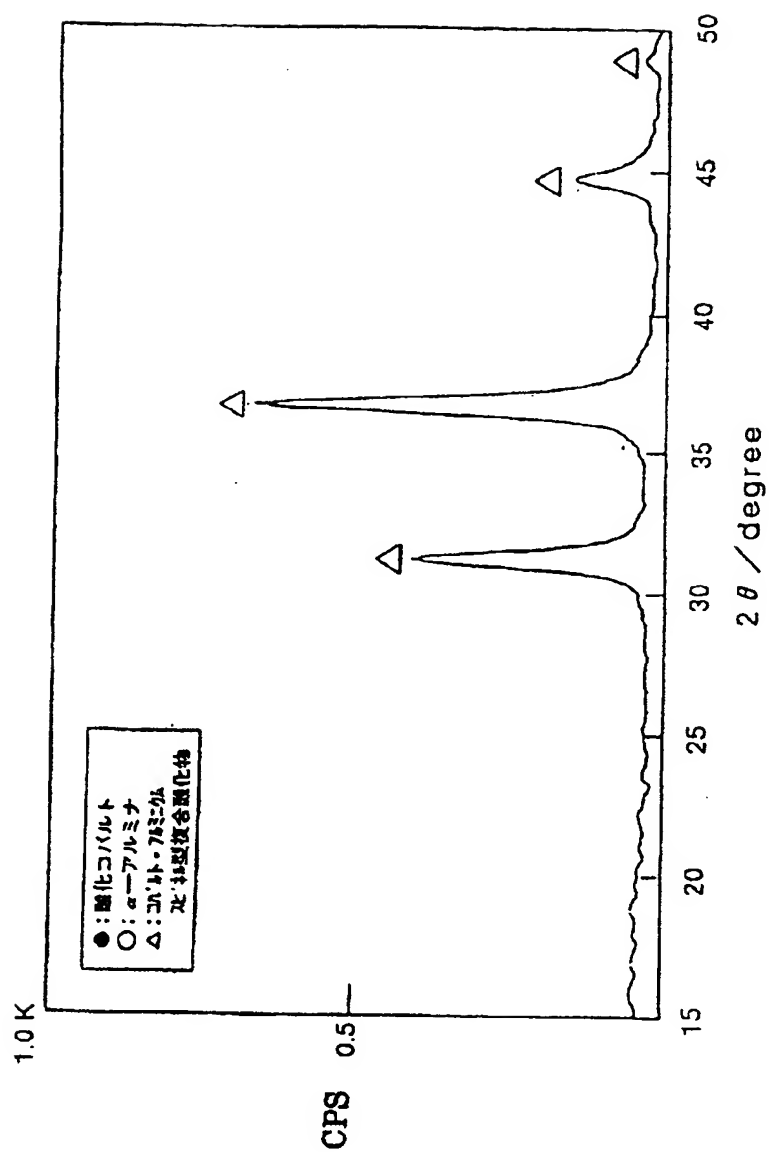


BEST AVAILABLE COPY



13 / 15

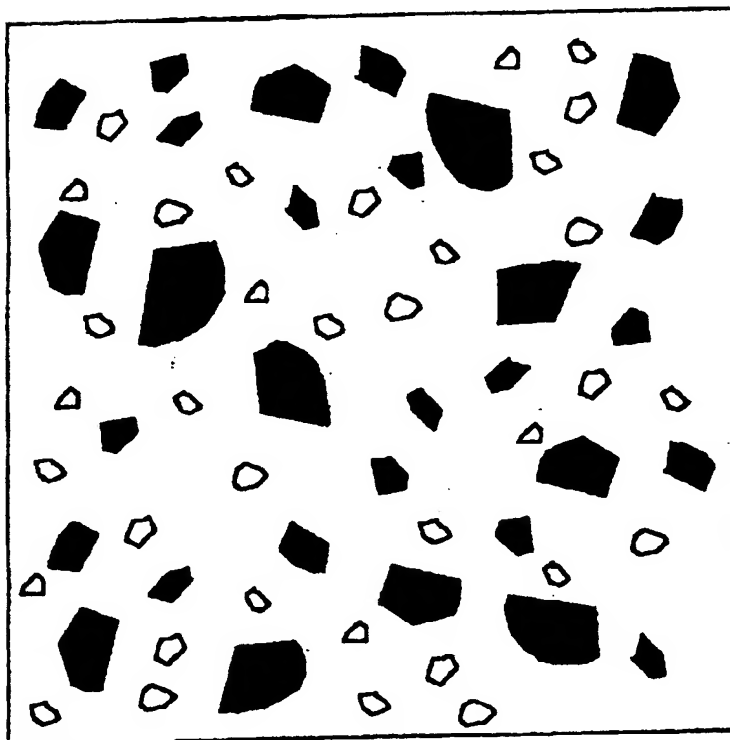
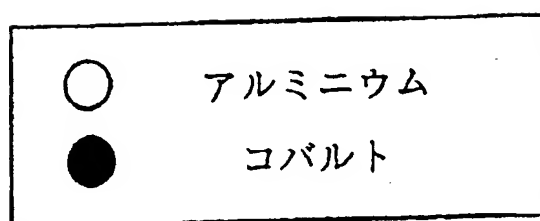
第 20 図



BEST AVAILABLE

14 / 15

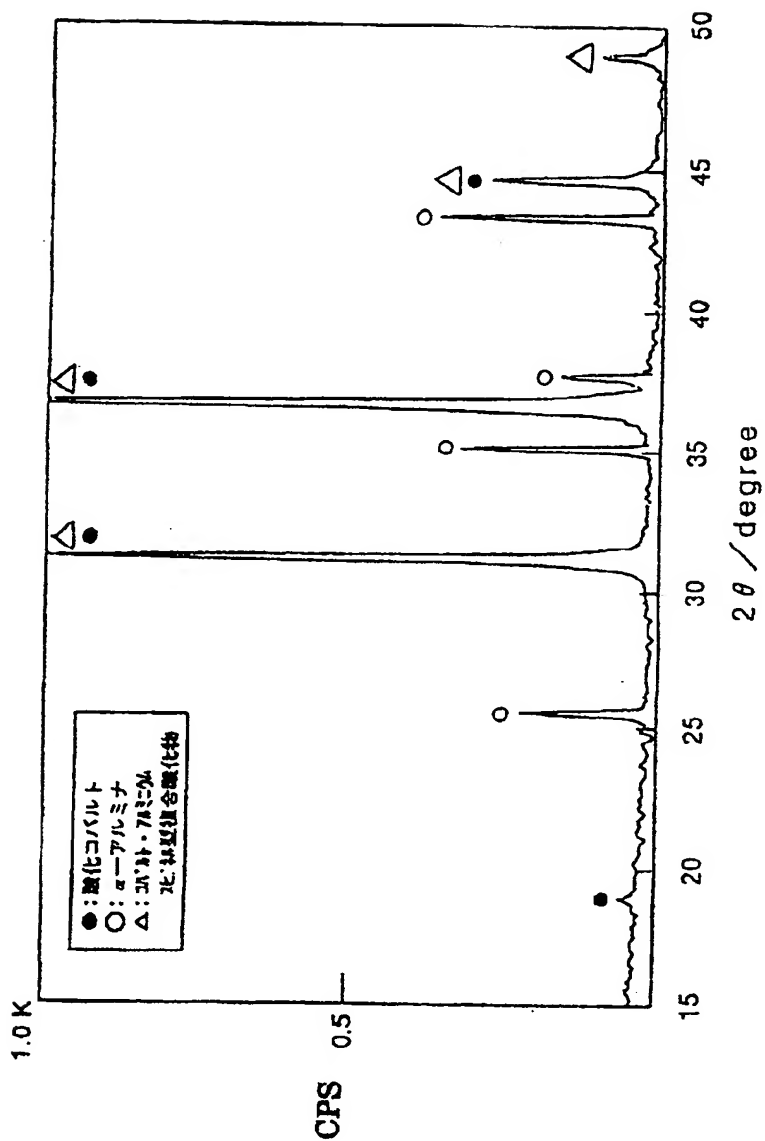
第 21 図



BEST AVAILABLE COPY

15 / 15

第 22 図



BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01001

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 C09C3/04, C09C1/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C16 C09C3/04, C09C1/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-100402, A (Kurimoto Ltd.), April 18, 1995 (18. 04. 95), Claim; page 3, left column, line 44 to right column, line 5 (Family: none)	1 - 7
A	JP, 52-123425, A (Daiichi Kasei Kogyo K.K.), October 17, 1977 (17. 10. 77), Claim; page 2, lower left column, line 7 to lower right column, line 13 (Family: none)	2 - 3
A	JP, 59-217625, A (Tsuneo Tsukamoto), December 7, 1984 (07. 12. 84), Claim; page 2, lower right column, lines 1 to 3 (Family: none)	4 - 5
A	JP, 59-21504, A (Degussa AG.), February 3, 1984 (03. 02. 84), Claim; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 3 & DE, 3225897, A1 & EP, 99491, A1 & US, 4696700, A	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 24, 1997 (24. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 1, 1997 (01. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01001

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-292417, A (BASF AG.), October 16, 1992 (16. 10. 92), Claim & DE, 4033417, A1 & EP, 482444, A1 & US, 5198025, A & ES, 2054420, A	7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>4</sup> C09C3/04 C09C1/36			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>4</sup> C09C3/04 C09C1/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-1997年			
日本国実用新案掲載公報 1996-1997年			
日本国登録実用新案公報 1994-1997年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAS ONLINE			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P, 7-100402, A (株式会社栗本鐵工所) 18. 4月. 1995 (18. 04. 95) 特許請求の範囲, 第3頁, 左欄, 第44行-第3頁, 右欄, 第5行 (ファミリーなし)	1-7	
A	J P, 52-123425, A (第一化成工業株式会社) 17. 10月. 1977 (17. 10. 77) 特許請求の範囲, 第2頁, 左下欄, 第7行-第2頁, 右下欄, 第13行 (ファミリーなし)	2-3	
A	J P, 59-217625, A (塚本恒雄) 7. 12月. 1984 (07. 12. 84) 特許請求の範囲, 第2頁, 右下欄, 第1-3行 (ファミリーなし)	4-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 24. 06. 97		国際調査報告の発送日 01.07.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3458	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-21504, A (デグツサ・アクチエンゲゼルシャフト) 3. 2月. 1984 (03. 02. 84) 特許請求の範囲, 第2頁, 右上欄, 第18行-第2頁, 左下欄, 第3行&DE, 3225897, A1&EP, 99491, A1&US, 4696700, A	6
A	JP, 4-292417, A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 16. 10月. 1992 (16. 10. 92) 特許請求の範囲&DE, 4033417, A1&EP, 482444, A1&US, 5198025, A&ES, 2054420, A	7